Fire-resistant glazing and method of making same

Patent number:

DE3530968

Publication date:

1987-03-12

Inventor:

ORTMANNS GUENTER DR (DE); HASSIEPEN

MICHAEL DR (DE)

Applicant:

VER GLASWERKE GMBH (DE)

Classification:

- international:

E06B5/16; E06B3/66; C03C27/12

- european:

C23F11/18; E06B5/16B

Application number: DE19853530968 19850830

Priority number(s): DE19853530968 19850830

Report a data error here

海(本夏)

13 30 .

d. 1

 $P^{\mu_{\lambda}} = \{ :$

Abstract not available for DE3530968 Abstract of corresponding document: US4830913

A fire resistant glazing comprising at least two parallel glass sheets, frame means for separating each of said sheets one from another by a predetermined distance and defining an intermediate space therebetween which is sealed at the periphery of the glass sheets and a hydrogel substantially filling said intermediate space, said hydrogel comprising about 70-90% by weight of water, about 10-30% by weight of a water soluble salt and, as an additive, from about 0.2 to about 2.0% by weight, in relation to the amount of water soluble salt, of a water soluble anticorrosive compound. The anticorrosive compound may be an alkali phosphate, an alkali tungstate or an alkali molybdate.

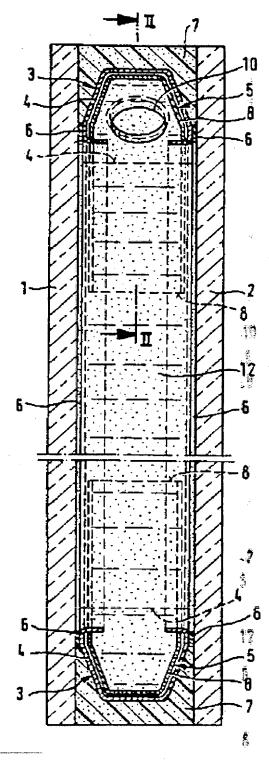
US4830913 (A1) JP62091446 (A) EP0214056 (A3) EP0214056 (B1)

EP0214056 (A2)

more >>

Also published as:

BEST AVAILABLE COPY



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

C 03 C 27/12



DEUTSCHES PATENTAMT

 (2)
 Aktenzeichen:
 P 35 30 968.7

 (2)
 Anmeldetag:
 30.
 8.85

 (3)
 Offenlegungstag:
 12.
 3.87

Belierdenelge, izim

(7) Anmelder:

VEGLA Vereinigte Glaswerke GmbH, 5100 Aachen, DE

(74) Vertreter:

Biermann, W., Dr.-Ing., Pat.-Ass., 5100 Aachen

② Erfinder:

Ortmanns, Günter, Dr.; Hassiepen, Michael, Dr., 5100 Aachen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(5) Feuerwiderstandsfähige Verglasung

Bei einer feuerwiderstandsfähigen Verglasung aus zwei durch einen metallischen Rahmen auf Abstand gehaltenen Glasscheiben ist der Zwischenraum am Rand abgedichtet und mit einem salzheitigen Hydrogel gefüllt. Die wäßrige Phase des Hydrogels besteht aus etwa 70 bis 90% Wesser und etwa 10 bis 30% eines wasserlöslichen Salzes. Dem Hydrogel ist zur Verhinderung der Korrosion des metallischen Abstandsrahmens eine wasserlösliche Korrosionssubstanz vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 2 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des wasserlöslichen Salzes, zugesetzt. Als Korrosionsschutzsubstanz dient ein Alkaliphosphat, ein Alkaliwolframat oder ein Alkalimolybdat.

Patentansprüche

1. Feuerwiderstandsfähige Verglasung aus zwei durch einen metallischen Rahmen auf Abstand gehaltenen Glasscheiben, deren Zwischenraum am sand abgedichtet und mit einem salzhaltigen Hydrogel gefüllt ist, wobei die wässrige Phase des Hydrogels aus etwa 70 bis 90% Wasser und 10 bis 30% eines wasserlöslichen Salzes besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das salzhaltige Hydrogel einen to Zusatz einer wasserlöslichen Korrosionsschutzsubstanz enthält.

2. Feuerwiderstandsfähige Verglasung nach Anspruch i, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzsubstanz aus einem Alkaliphosphat, einem Alkaliwolframat oder einem Alkalimolybdat

3. Feuerwiderstandsfähige Verglasung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzsubstanz aus Natriumpyrophosphat 20 (Na₄P₂O₇ · 10 H₂O), Natriumhydrogenphosphat (Na₄HPO₄ · 12 H₂O) oder Trinatriumphosphat (Na₃PO₄), jeweils allein oder in Mischung miteinander, besteht.

4. Feuerwiderstandsfähige Verglasung nach einem 25 der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzsubstanz in einer Menge von 0,2 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Menge des wasserlöslichen Salzes zugesetzt wird.

5. Feuerwiderstandsfähige Verglasung nach einem 30 der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das die Korrosionsschutzsubstanz enthaltene salzhaltige Hydrogel als wasserlösiiches Salz im wesentlichen NaCl, CaCl2 oder MgCl2 jeweils allein oder in Mischung miteinander, als gelbildende in 35 wässriger Lösung polymerisierbare Stoffe Acrylsäurederivate wie Acrylamid und N-Methylolacrylamid, und als Beschleunigerkomponente in dem Katalysatorsystem für die Polymerisation des Gelbildners Diäthylaminopropylnitril (DEAPN) oder 40 Triäthanolamin in Glykol (TEAG) enthält.

6. Feuerwiderstandsfähige Verglasung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das salzhaltige Hydrogel ein Vernetzungsmittel wie NN'-Methylenbisacrylamid (MBA) enthält.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine feuerwiderstandsfähige Verglasung aus zwei durch einen metallischen Rahmen 50 auf Abstand gehaltenen Glasscheiben, deren Zwischenraum am Rand abgedichtet und mit einem salzhaltigen Hydrogel gefüllt ist, wobei die wässrige Phase des Hydrogels etwa 70 bis 90% Wasser und etwa 10 bis 30% eines wasserlöslichen Salzes enthält.

Feuerwiderstandsfähige Verglasungen dieser Art sind aus der DE-PS 27 13 849 bekannt. Die feuerhemmende Wirkung solcher Verglasungen im Brandfall beruht darauf, daß zunächst erhebliche Energiemengen der auftreffenden Hitze für die Verdampfung des Wassers absorbiert werden, und daß sich nach dem Verdampfen des Wassers aus dem Salz ein schaumartiger Hitzeschild gebildet hat. Während der Verdampfung des Wassers erhöht sich die Temperatur der Verglasung auf der der Hitzeeinwirkung abgewandten Oberfläche nur es unwessentlich und bleibt weit unterhalb des nach der DIN 4102 zulässigen Wertes von 140 K über der Ausgangstemperatur. Sobald sich während bzw. nach der

Verdampfung des Wassers der schaumartige Hitzeschild gebildet hat, übernimmt dieser im weiteren Verlauf die Hitzeisolation und verhindert insbesondere den Durchtritt der Hitzestrahlung durch die Verglasung. Je nach Dicke der Gelschicht lassen sich auf diese Weise Brandschutzgläser herstellen, die den Feuerwiderstandsklassen F 30 oder F 60 nach DIN 4102, Teil 2, entsprechen; Verglasungen dieser Art aus drei Glasscheiben entsprechen bei geeigneter Dicke der Schichten der Feuerwiderstandsklasse F 90.

Um einen wirksamen Hitzeschild zu bilden, muß eine hinreichend große Menge an Salz in der Gelschicht enthalten sein, damit ein zusammenhängendes Schaumgebilde von ausreichender Festigkeit entsteht. Das Salz muß folglich eine entsprechend hohe Löslichkeit im Wasser besitzen, und die Salzlösung soll ebenso wie die gelbildende Polymerstruktur ohne Trübung und Färbung, das heißt klar durchsichtig sein. Außerdem sollen die Salze eine möglichst stark gefrierpunkterniedrigende Wirkung haben. Die unter diesen Bedingungen für den praktischen Einsatz besonders geeigneten Salze, nämlich Natriumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid o. E. Salze üben jedoch eine stark aggressive und korrodierende Wirkung auf das Metall des Abstandsrahmens aus. Selbst bei Verwendung von korrosionsbeständigen Stählen oder anderen Metallen wie Nickel oder Chrom können bei Zusammentreffen ungünstiger Bedingungen Korrosionen an den Abstandsrahmen auftreten. Die Korrosionsprodukte können sich in dem Gel auflösen und zu lokalen Verfärbungen und/oder Eintrübungen der Gelschicht führen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine feuerwiderstandsfähige Glasscheibe der eingangs genannten Art dahingehend weiterzuentwickeln, daß die Gefahr von durch Korrosion an dem metallischen Abstandsrahmen bedingten Störungen, Verfärbungen oder Eintrübungen des Gels vermieden werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das salzhaltige Hydrogel einen Zusatz einer wasser-

löslichen Korrosionsschutzsubstanz enthält. Bei dem erfindungsgemäßen Brandschutzglas wird im Gegensatz zu den an sich üblichen Maßnahmen zur Korrosionsverhinderung, nämlich der Auswahl korrosionsfester Werkstoffe oder der Beschichtung der korrodierenden Werkstoffe mit geeigneten Überzügen, das Korrosionsschutzmittel unmittelbar dem die Korrosion hervorrufenden aggressiven Medien zugesetzt. Dadurch wird erreicht, daß alle Teile des Abstandsrahmens, die mit der aggressiven Salzlösung in Kontakt kommen, zwangsläufig in gleicher Weise auch mit dem Korrosionschutzmittel in Berührung kommen. Die Folgen von korrodierenden Einwirkungen des aggressiven Gels, die einerseits durch die aggressive Salzkösung, andererseits aber auch durch die für den Ablauf der Polymerisation notwendigen Zusätze zu der gelbildenden Lösung, insbesondere durch das stark oxidierend wirkende Katalysatorsystem, zur Einleitung des Polymerisationsvorgangs zur Gelbildung, nach dem Einfüllen der salzhaltigen Lösung in den Scheibenzwischenraum hervorgerufen werden, lassen sich durch den erfindungsgemaßen Zusatz eines geeigneten Korrosionsschutzmittels vollständig vermeiden.

Da die korrodierend wirkende Gel-Füllung des Hitzeschutzglases eine komplexe Zusammensetzung aufweist, nämlich neben einer hohen Salzkonzentration auch noch ein Polymersystem und zusätzlich ein Katalysatorsystem enthält, war nicht vorauszusehen, daß unter diesen ungewöhnlichen Bedingungen die Zugabe von

Korrosionsschutzsubstanzen ohne Störung des Gesamtsystems und ohne nachteilige Beeinflussung anderer Eigenschaften der Gel-Füllung zu dem gewünschten Erfolg führt. Die Gel-Schicht muß nämlich insbesondere klar durchsichtig und farblos bleiben, und der Reaktionsablauf der Polymerisationsreaktion darf durch die Zugabe der Korrosionsschutzsubstanz nicht beeinträchtigt werden.

Als wasserlösliche Korrosionsschutzsubstanzen haben sich für den vorliegenden Zweck Alkaliphosphate, 10 Alkaliwolframate und Alkalimolybdate als geeignet erwiesen. Insbesondere haben sich verschiedene Natriumphosphate, wie Natriumpyrosulfat (Na₄P₂O₇ · 10 H₂O), Natriumhydrogenphosphat (Na₂HPO₄ · 12 H₂O) und Trinatrium-Phosphat (Na₃PO₄) für den erfindungsgemäßen Zweck bewährt. Die Verbindungen können entweder für sich allein oder als Mischung mehrerer dieser Verbindungen eingesetzt werden.

Nachfolgend werden einige Ausführungsbeispiele für die Herstellung von Brandschutzgläsern gemäß der Er- 20 findung wiedergegeben.

Von den Zeichnungen zeigt

Fig. 1 eine mit einem Hydrogel gefüllte Brandschutzverglasung in einer Schnittdarstellung, und

Fig. 2 einen Schnitt entlang der Linie II-II in Fig. 1. Zwei vorgespannte Silikatglasscheiben 1, 2 sind über einen metallischen Abstandsrahmen 3 miteinander verbunden. Der Abstandsrahmen 3 ist zusammengesetzt aus geraden Abschnitten 4 eines im Querschnitt etwa U-förmigen Metallprofils, wobei die geraden Profilabschnitte 4 durch Einsteckwinkel 5 miteinander verbunden sind. Der aus den Profilabschnitten 4 und den Einsteckwinkeln 5 bestehende Abstandsrahmen 3 ist über Klebeschichten 6 mit den beiden Glasscheiben 1, 2 verklebt. Der außerhalb des Abstandsrahmens 3 zwischen 35 sionserscheinungen. diesem und den Randbereichen der Glasscheiben verbleibende Hohlraum ist mit einer Klebedichtmasse 7 ausgefüllt.

Die Einsteckwinkel 5 weisen zwischen den beiden Einsteckschenkeln 8 einen zu diesen um jeweils 45 Grad 40 abgebogenen Verbindungsabschnitt 9 auf. Dieser Verbindungsabschnitt 9 ist mit einer Offnung 10 versehen. Die Öffnung 10 dient zum Einfüllen der die Gelzwischenschicht 12 bildenden Flüssigkeit bzw. zum Entlüften des Scheibenzwischenraums während des Einfüll- 45

Die Profilabschnitte 4 und die Einsteckwinkel 5 bestehen aus korrosionsbeständigem Stahlblech mit beispielsweise 18% Chrom, 12% Nickel und 2,25% Molybdän. Obwohl die Profilabschnitte 4 und die Einsteckwin- 50 kel 5 aus korrosionsbeständigem Stahl bestehen, kann es trotzdem gelegentlich zu Korrosionserscheinungen kommen, und zwar insbesondere an rauhen Schnittstellen der Profilabschnitte oder an den stark verformten Bereichen der Einsteckwinkel.

Bei der Herstellung des Brandschutzglases wird zunächst durch Zusammenstecken der Profilabschnitte 4 und der Eckwinkel 5 der Abstandsrahmen 3 hergestellt. Auf den Abstandsrahmen 3 werden sodann die Klebeschichten 6 aufgetragen. Der so beschichtete Abstandsrahmen wird mit den beiden Glasscheiben 1, 2 verklebt. Anschließend wird der von den Glasscheiben und dem Abstandsrahmen gebildete Zwischenraum durch Eingießen einer polymerisierbaren Lösung durch die Öffnung 10 vollständig gefüllt. Zur Gelbildung bzw. Polymerisation der Lösung dienen wasserlösliche Monomere, beispielsweise auf der Basis von Acrylsäurederivaten, die in der wässrigen Lösung polymerisieren. Die

Polymerisation wird eingeleitet durch Zusatz eines Katalysatorsystems aus einer Katalysatorkomponente, beispielsweise einem Peroxid, und einer Beschleunigerkomponente, beispielsweise Diäthylaminoproprionitril (DEAPN) oder Triäthanolamin in Glykol (TEAG). Gegebenenfalls kann ein weiteres Vernetzungsmittel wie z. B. NN'-Methylenbisacrylamid (MBA) zugesetzt werden. Sobald die eingefüllte Lösung zu einem Hydrogei auspolymerisiert ist, werden die Öffnungen 10 verschlossen und der Hohlraum außerhalb des Abstandsrahmen durch die aushärtende Klebedichtmasse 7 ge-

Nachfolgend werden einige Ausführungsbeispiele für die chemische Zusammensetzung der die Gelschicht 12 bildenden Lösung wiedergegeben.

Beispiel 1

600 g Wasser 200 g MgCl₂ - 6 H₂O

40 g Acrylamid

40 g N-Methylolacrylamid

2 g Diathylaminopropylnitril (DEAPN) 0,05 g N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA)

2 g Na₂WO₄

werden miteinander vermischt und die Lösung entgast. Der pH-Wert der Lösung wird auf 8,5 bis 9,0 eingestellt. Danach werden 13 g einer 5%-igen Ammoniumpersulfatlösung zugesetzt und verrührt. Die erhaltende Lösung wird in den Zwischenraum der vorbereiteten Doppelglasscheibe eingefüllt. Nach 30 Minuten ist die Losung vollständig zu dem Hydrogel polymerisiert.

Die fertigen Brandschutzgläser zeigen auch unter verschärften Versuchsbedingungen keinerlei Korro-

Beispiel 2

820 g Wasser

180 g NaCl

7 g Harnstoff

45 g Acrylamid 45 g N-Methylolacrylamid

1,5 Triāthanolamin (TEAG)

0,04 g N,N'-Methylenbiacrylamid (MBA)

1 g Na₃PO₄ werden miteinander vermischt und die erhaltene Lösung wird entgast. Der pH-Wert der Lösung wird auf 8,5 bis 9,0 eingestellt. Anschließend werden 15 g einer 5%-igen Ammoniumpersulfatiösung zugesetzt und verrührt. Die so erhaltene Lösung wird in den Scheibenzwischenraum eingefüllt. Nach 20 Minuten ist die Lösung vollständig zu dem Hydrogel polymerisiert.

Die fertigen Brandschutzgläser zeigen nach Langzeit-55 versuchen unter verschärften Versuchsbedingungen

keinerlei Korrosionserscheinungen.

Beispiel 3

590 g Wasser

300 g CaCl2 · 2 H2O

5 g Harnstoff

150 g ROCAGIL 1295 der Firma Rhone Poulenc

1 g Triāthanolamin (TEAG)

0,05 g N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA)

1 g Na₂WO₄

1 g Na₂MoO₄

werden miteinander vermischt und die Lösung entgast.

10

Nach Einstellung des pH-Wertes auf 8,5 bis 9,0 werden 12 g einer 2,5%-igen Peroxodisulfatlösung (Na₂S₂O₈) zugesetzt und verrührt. Die so erhaltene Lösung wird in den Zwischenraum der vorbereiteten Doppelglasscheibe eingefüllt. Die Zeit bis zur vollständigen Polymerisation zu dem Hydrogel beträgt ca. 40 Minuten.

Die fertigen Brandschutzgläser zeigen auch unter verschärften Bedingungen keinerlei Korrosionserscheinungen.

Beispiel 4

Es wird eine zu einem Hydrogel polymerisierbare Losung aus folgenden Komponenten hergestellt: 750 g Wasser 150 g NaCl 7,5 g Harnstoff 35 g Acrylamid 35 g N-Methylolacrylamid 2 g Triāthanolamin (TEAG) 0,04 g N,N'-Methylolacrylamid (MBA) 0,75 g Na₃PO₄ 0,75 g Na₂HPO₄ - 12 H₂O werden miteinander vermischt und die erhaltene Lösung wird entgast. Der pH-Wert der Lösung wird auf 8,5 25 bis 9,0 eingestellt. Danach werden 20 g einer 2,5%-igen wässrigen Na₂S₂O₈-Lösung zugesetzt. Nach Umrühren der Lösung wird sie in den Scheibenzwischenraum eingefüllt. Nach 20 Minuten ist die Lösung vollständig zu

dem Hydrogel auspolymerisiert.

Korrosionsprüfungen an der fertigen Brandschutzscheibe unter erhöhten Temperaturen zeigen keineriei Korrosionserscheinungen.

Beispiel 5

750 g Wasser
160 g NaCl
180 g ROCAGIL 1295 der Fa. Rhone Poulenc
1,5 g Diäthylaminoproprionitril (DEAPN)
0,06 g N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA)
2 g Na₂HPO₄

werden miteinander vermischt und die erhaltene Lösung wird entgast. Der pH-Wert der Lösung wird auf 8,5
bis 9,0 eingestellt. Anschließend werden 25 g einer 45
2,5%-igen Ammoniumpersulfatlösung zugesetzt und
verrührt. Die so erhaltene Lösung wird in den Scheibenzwischenraum eingefüllt. Nach 25 Minuten ist die Lösung vollständig zu dem Hydrogel polymerisiert.

Die fertigen Brandschutzgläser zeigen nach Langzeitversuchen unter verschärften Bedingungen keinerlei Korrosionserscheinungen.

55

35

60

65

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

3530968

Nummer: Int. Cl.⁴: Anmeldetag: Offenlegungstag: 35 30 958 E 06 B 5/16 30. August 1985 12. Mārz 1987

